

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 88402550.3

51 Int. Cl.⁴: **G 01 N 24/08**
G 01 N 33/44

22 Date de dépôt: 10.10.88

30 Priorité: 12.10.87 FR 8714045

43 Date de publication de la demande:
26.04.89 Bulletin 89/17

84 Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT NL

71 Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

72 Inventeur: **Cohen Addad, Jean-Pierre**
25 bis, cours Berriat
F-38000 Grenoble (FR)

Schmitt, Carlo
16, rue Alphonse Allais
F-38400 Saint Martin D'Heres (FR)

Boscher, Yves
27, rue Victor Hugo
F-92400 Courbevoie (FR)

Roussel, Jean-Claude
3, Allée de la Cascade
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

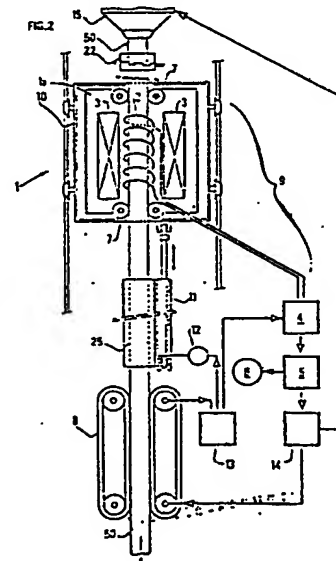
Jarrin, Jacques
31, rue du Gué
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

54 Procédé et dispositif pour la caractérisation par son taux de gel d'un échantillon de matière plastique réticulée fabriqué en continu.

57 L'invention concerne un procédé de caractérisation par un taux de gel d'un échantillon gélifié, réticulé ou vulcanisé, fabriqué en continu et le dispositif pour sa mise en oeuvre.

L'échantillon défile dans un appareil de résonance magnétique nucléaire du proton ou du fluor à une température constante et supérieure à sa température de fusion ou de transition vitreuse. Le rapport fréquence sur induction magnétique est sensiblement constant et égal à 42, 5749 megahertz.Tesla⁻¹ pour la résonance de l'hydrogène et égal à 40,0532 megahertz.Tesla⁻¹ pour celle du fluor. On soumet l'échantillon à au moins une séquence d'au moins deux impulsions et on recueille l'intensité du signal relatif à au moins un écho. Par comparaison avec une courbe d'étalonnage, on en déduit le taux de gel de l'échantillon. On contrôle ainsi son taux de gel et on agit sur la ligne de fabrication du produit de manière à mener le taux de gel à la valeur désirée.

Application au contrôle en continu de la fabrication des polymères.



Description

PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LA CARACTERISATION PAR SON TAUX DE GEL D'UN ECHANTILLON DE MATIERE PLASTIQUE RETICULEE FABRIQUE EN CONTINU

5 L'invention concerne un procédé de caractérisation par son taux de gel d'un échantillon gélifié, réticulé ou vulcanisé et le dispositif utilisé.

Le domaine technique considéré est celui du contrôle en cours de fabrication du degré de réticulation d'objets en matière plastique réticulée ou vulcanisée. Par contrôle en cours de fabrication on entend soit un contrôle en continu sur le produit en défilement en cours de fabrication soit un contrôle non destructif en discontinu par prélèvement d'échantillon avec une durée d'analyse suffisamment courte pour pouvoir corriger
10 rapidement les conditions de fabrication.

Par matière plastique réticulée on entend soit des polymères thermoplastiques réticulés (par peroxyde, par irradiation ou par silane) soit des élastomères vulcanisés (par peroxyde, ou soufre...) soit encore des résines thermosensibles telles que les résines époxy, polyuréthane, polyester, etc... Ces matières plastiques peuvent être formulées avec tous les additifs et charges généralement utilisés (antioxydant, plastifiant, anti
15 UV, charges de renfort diverses). La réticulation ou vulcanisation ou gélification traduit le fait qu'une partie plus ou moins importante de la matière plastique est devenue insoluble dans un bon solvant du même matériau non réticulé. Cette réticulation se fait par réaction des chaînes de polymère ou de prépolymère les unes sur les autres et permet en général d'améliorer très sensiblement les propriétés du matériau (élasticité des élastomères, tenue thermique des polyoléfines, propriétés mécaniques des thermosensibles, etc...). De
20 plus amples informations sur l'intérêt que présentent les différents modes de réticulation des matériaux plastiques seront trouvés dans "Encyclopedia of polymer Science and engineering" edited by J. Wiley and sons, 2nd edition, vol. 4, p. 349 à 449.

La fabrication des objets en matières plastiques réticulés se fait généralement en 2 étapes :

25 - Mise en forme des objets par extrusion injection ou calandrage sous forme de tubes, de profilés ou de gaines déposés ou non sur un support dans le cas des thermoplastiques ou des élastomères. Elle se fait par pultrusion, par enroulement filamenteux, par coulée, par moulage, par injection dans le cas des résines thermosensibles.

- La réticulation des objets est faite après la phase de mise en forme par passage dans une unité de réticulation qui a le plus souvent pour fonction d'élever la température de l'objet en défilement pour déclencher le processus de réticulation. Ce type d'unité est généralement un four ou un bain chauffant mais peut aussi être un bain humide ou une source de rayonnement ionisant.

Le contrôle de la fabrication de ce type de produit pose souvent un problème car la qualité des produits obtenus dépend de la qualité de la mise en forme (contrôle dimensionnel) et pour une grande part du degré et
35 de l'homogénéité de la réticulation au sein de la matière employée.

En ce qui concerne le contrôle dimensionnel des produits, de nombreuses techniques sont disponibles du type palpeurs de surface, mesure d'épaisseur par ultrasons ou IR, mesure des tailles par masquage de faisceaux lumineux, présence d'hétérogénéité dans l'épaisseur du matériau par rayonnement X, etc...

L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN) est décrite dans le document
40 JMS-REV. MACROMOL. CHEM. PHYS., vol. C-25, no. 4, 1985, pages 481-489, Marcel Dekker, Inc. ; D.J.P. HARRISON et al. : "Techniques for the analysis of crosslinked polymers", pour l'étude de la réticulation de polymères vulcanisés par rayonnement, comme le polyéthylène. La densité de réticulation augmente d'autant plus qu'une fraction des protons, se relaxant rapidement après excitation, est importante.

L'art antérieur est par ailleurs illustré dans les documents suivants :

45 POLYMER JOURNAL, vol. 18, no. 11, 1986, pages 859-864, Tokyo, JP ; T. KUROTU : "Pulsed NMR investigation on the polymerization of methyl methacrylate",
MACROMOLECULES, vol. 14, 1981, pages 284-288, American Chemical Society, New York, US ; W.T. FORD et al. : "Carbon-13 nuclear magnetic resonance relaxation in cross-linked polystyrene gels",
50 JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 60, no. 4, 15 août 1986, pages 1306-1309, American Institute of Physics, New York, US ; H. TANAKA et al. : "Real-time pulsed nuclear magnetic resonance measurement system for the study of nonequilibrium phenomena in polymers",
COLLOID & POLYMER SCIENCE, vol. 264, no. 6, 1986, pages 482-487 ; D. GESCHKE et al. : "Dynamic processes in polymeric networks as studied by NMR relaxation methods".

55 Aucun de ces documents ne décrit ni ne suggère l'utilisation en continu d'une technique de RMN dans un procédé de fabrication d'un produit polymérique.

Le contrôle de la qualité de la réticulation est très délicat et a fortiori sur la base d'analyses très rapprochées dans le temps et à ce jour on ne dispose souvent en ligne que de techniques indirectes et grossières tel que l'aspect de surface du produit ou la mesure de sa dureté de surface pour estimer en ligne le degré de
60 réticulation. En fait ce type de contrôle est le plus souvent fait par prélèvement d'échantillons représentatifs des fabrications et caractérisation de ces échantillons par des techniques conventionnelles telles que la détermination du degré de réticulation par extraction du solvant, la mesure de la transition vitreuse par analyse thermique différentielle (DSC), la spectroscopie IR ou la caractérisation mécanique des échantillons.

Ces méthodes donnent généralement des informations fiables et représentatives du degré d'avancement de la réaction de réticulation dans le matériau mais présentent l'inconvénient de n'être pas applicable en routine sur la totalité de la fabrication et de nécessiter parfois des temps d'analyse assez longs.

C'est en particulier le cas pour la détermination des taux de gel. Cette méthode fait l'objet d'une norme ASTM D2756. Dans le cas des polyoléfinés, l'essai consiste à placer un échantillon dans une nacelle, elle-même placée dans un extracteur de type SOXLHET fonctionnant au reflux de xylène à 140°C environ. Après 8 h d'extraction, la nacelle est retirée du ballon, séchée à l'étuve sous vide à 80°C pendant environ 12 h puis l'échantillon est pesé jusqu'à poids constant. Le taux de gel est exprimé comme étant la quantité de matière non extractible rapportée à la quantité totale de matière :

$$\% \text{ gel} = \frac{Pa}{Po \text{ initial}} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} Pa : \text{ poids matière insoluble} \\ Po : \text{ poids initial échantillon} \end{array}$$

Cette méthode nécessite au moins 24 heures avant d'obtenir un résultat et ne peut donc être utilisée pour contrôler des produits en cours de fabrication. En effet le temps de retour de résultats est trop long pour permettre de corriger immédiatement la mauvaise qualité du produit fabriqué par la modification des paramètres de fonctionnement de l'unité de fabrication (vitesse, température, temps de séjour...). Des rebuts de fabrication sont ainsi générés qui induisent des surcoûts de fabrication.

La nouvelle méthode proposée permet de remédier à ces difficultés par une mesure rapide, non destructive et fiable du taux de gel d'un échantillon en matière plastique réticulé dans l'appareil décrit ci-après. Elle permet en outre un contrôle en continu du degré de réticulation sur le produit en défilement en cours de fabrication et donc de la qualité des produits obtenus.

L'invention concerne donc un procédé de caractérisation par son taux de gel d'un échantillon gélifié, réticulé ou vulcanisé, caractérisé par les étapes suivantes :

a) On porte ledit échantillon à une température sensiblement constante et supérieure à sa température de fusion ou supérieure à sa température de transition vitreuse ;

b) On introduit ledit échantillon porté à ladite température dans un appareil de résonance magnétique nucléaire (RMN) ayant un rapport fréquence sur induction magnétique sensiblement constant et sensiblement égal à 42,5749 Megahertz.Tesla⁻¹ qui permet la résonance de l'hydrogène ou un rapport sensiblement constant et sensiblement égal à 40,0532 qui permet la résonance du fluor ;

c) On soumet ledit échantillon à au moins une séquence d'au moins deux impulsions de radiofréquence, la première à un angle $\pi/2$, la seconde à un angle π , avantageusement à au moins une séquence dite de Carr-Purcell, et de préférence à au moins une séquence d'au moins quatre impulsions ;

d) On recueille l'intensité du signal d'aimantation transversale (M_x) relatif à au moins un écho correspondant à un temps d'analyse compris entre 0,5 ms et 1 s, avantageusement compris entre 2 ms et 26 ms ;

e) Par comparaison avec une courbe d'étalonnage préétablie à l'aide de matériaux de référence de même composition, à taux de gel connus, selon les étapes a, b, c, et d ci-dessus et délivrant l'intensité des signaux d'aimantation transversale en fonction du taux de gel des matériaux de référence, on calcule à partir de l'intensité du signal de l'échantillon à caractériser (M_x) et de l'intensité des signaux des matériaux de référence au même dit écho, le taux de gel dudit échantillon.

On obtient ainsi très rapidement une méthode d'analyse fiable, précise reproductible et non destructive permettant de contrôler la qualité d'un produit et de modifier éventuellement de manière quasi simultanée les paramètres de fonctionnement et de régulation de la ligne de production.

On peut opérer en discontinu mais également en continu du fait d'un temps de mesure très court, par exemple de 5 à 10 secondes. Dans le cas où l'on opère en discontinu, on peut inverser les étapes a, et b.

A la sortie de la ligne de fabrication, l'échantillon peut être au dessus de sa température de fusion ou de sa température de transition vitreuse. Dans ce cas, l'étape a) du procédé consiste en un maintien de la température à un niveau sensiblement constant.

L'échantillon peut aussi être à une basse température (20°C par exemple) à la sortie de la ligne de fabrication ; il faut alors le réchauffer selon l'étape a) du procédé afin de l'amener au dessus de la température de fusion ou de transition vitreuse dans le cas des élastomères ou des thermodurcissables.

Lorsqu'on opérera en continu, l'échantillon sera effectivement à une température au dessus de sa température de fusion ou de transition vitreuse qu'il faudra maintenir.

On pourra faire défilé l'échantillon en continu dans l'aimant de l'appareil, dans son entrefer par exemple, à une vitesse comprise entre 0,01 et 40 m/min et de préférence entre 0,01 et 15 m/min.

Selon un autre mode de mise en oeuvre particulièrement avantageux du procédé, on pourra faire déplacer l'ensemble aimant et oscillateur de fréquence, ou l'oscillateur seul à une vitesse sensiblement égale à celle de l'échantillon qui défile dans l'aimant, pendant un temps au moins égal au temps d'analyse.

Selon un autre mode de réalisation du procédé, on peut améliorer la sensibilité de la méthode en procédant avant l'étape c) à un gonflement de l'échantillon avec un solvant organique dont la valeur du paramètre de

solubilité est comprise entre celle du paramètre de solubilité de l'échantillon plus ou moins environ 4 et avantageusement plus ou moins 2. La quantité de solvant introduite est généralement dans une proportion comprise entre environ 0,01 et 10000 % poids et avantageusement comprise entre 0,5 et 100 % poids, ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution du signal, et d'améliorer la sensibilité de la méthode. Il est bien

entendu que le matériau de référence sera gonflé dans les mêmes conditions.

Parmi les solvants on peut citer par exemple les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques tels que l'heptane, le toluène, les cétones telles que l'acétone, les éthers tels que l'éther diéthylique, les alcools, les esters, etc...

En règle générale, la valeur de l'induction magnétique est comprise entre 0,5 et 22 Tesla, avantageusement comprise entre environ 0,5 et 5 Tesla. La valeur des radiofréquences de l'oscillateur est généralement d'environ 15 à 1000 Megahertz et de préférence de 20 à 200 Megahertz. La température de l'échantillon introduit dans l'aimant est habituellement supérieure à sa température de fusion ou de transition vitreuse. Elle peut par exemple être supérieure d'environ 2 à 350°C à ces températures là.

Cet échantillon peut disposer de n'importe quelle section compatible avec le volume disponible soit dans l'entrefer de l'aimant dans le cas des aimants conventionnels, soit dans l'aimant dans le cas des aimants supra-conducteurs.

L'invention concerne aussi le dispositif qui peut également être utilisé en discontinu ou en continu (en ligne), de préférence, pour contrôler par exemple les paramètres de fabrication du produit. Il comporte un appareil de résonance magnétique nucléaire comprenant un aimant adapté à délivrer une induction magnétique comprise en général entre environ 0,5 et 22 Tesla et un oscillateur de radiofréquences adapté à délivrer une fréquence comprise entre environ 15 et 1000 Megahertz de telle sorte que le rapport fréquence sur induction soit sensiblement constant et connu pour un noyau d'atome donné choisi parmi l'hydrogène et le fluor, ledit appareil comprenant des moyens de positionnement d'un échantillon dans ledit aimant et étant adapté à délivrer au moins une séquence d'au moins deux impulsions, ledit appareil comportant en outre des moyens de détection des signaux d'aimantation transversale en fonction du temps, connectés à l'oscillateur de radiofréquence, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend :

a) des moyens de chauffage dudit échantillon à une température sensiblement constante reliés en général auxdits moyens de positionnement (porte-échantillon dans l'oscillateur de fréquence) et

b) des moyens de traitement desdits signaux connectés auxdits moyens de détection et adaptés à comparer le signal relatif dudit échantillon aux signaux relatifs desdits matériaux de référence et à calculer ledit taux de gel.

Lorsqu'on opère en continu, le dispositif peut comprendre des moyens de déplacement alternatif de l'ensemble aimant et oscillateur de fréquence ou de l'oscillateur seul adaptés à le déplacer à une vitesse sensiblement égale à celle dudit échantillon qui défile et reliés à des moyens de défilement de l'échantillon et des moyens d'asservissement connectés aux moyens de traitement des signaux délivrés par l'appareil de résonance magnétique et à des moyens de défilement, de régulation et de fonctionnement de la ligne de fabrication de l'échantillon produit.

Lorsque la vitesse de défilement est élevée (supérieure à 15 m/min par exemple), le dispositif peut comporter des seconds moyens d'asservissement reliés à des moyens de défilement de l'échantillon et auxdits moyens de déplacement alternatifs qui sont adaptés à asservir lesdits moyens de déplacement de l'ensemble aimant-oscillateur ou de l'oscillateur seul aux moyens de défilement dudit échantillon. Ces seconds moyens d'asservissement peuvent être reliés auxdits moyens de détection du signal comme on le verra ci-dessous.

L'invention concerne également le procédé d'utilisation en continu du dispositif dans lequel on contrôle le taux de gel d'un échantillon en matière plastique réticulée, gélifiée ou vulcanisée, et dans lequel on agit ensuite sur des moyens de fabrication de cet échantillon de manière à mener le taux de gel à la valeur désirée. Cela permet de maximiser la production du produit fabriqué. Par échantillon analysé en continu, on entend une partie du produit défilant dans l'appareil de RMN lors de l'analyse et qui n'est ni prélevée, ni détruite après l'analyse.

La méthode décrite utilise un spectromètre de résonance magnétique nucléaire réglé pour observer la résonance du noyau d'hydrogène ou du noyau de fluor dans le cas des polymères fluorés et équipé d'une sonde à température variable dans la gamme, de préférence, comprise entre 20 et 250°C

N'importe quel spectromètre commercial à impulsions peut convenir.

L'induction magnétique se situe en général entre 0,5 et 22 Tesla, la fréquence du courant dans la bobine excitatrice entre 15 et 1000 Megahertz avec impérativement un rapport fréquence sur induction magnétique égal à :

$42,5749 \pm 0,0005 \text{ Megahertz.Tesla}^{-1}$ pour la résonance de l'hydrogène,

$40,0532 \pm 0,0005 \text{ Megahertz.Tesla}^{-1}$ pour la résonance du fluor.

La caractérisation des échantillons se fait à partir de l'enregistrement de l'évolution de la relaxation de l'aimantation transversale en fonction du temps. Pour ce faire, on applique, en général, à l'échantillon placé dans l'induction magnétique, une impulsion de $\pi/2$ suivi après un temps τ pouvant varier de 0,1 à 20 ms d'une impulsion π . Un même temps τ après l'impulsion π , on recueille le signal de l'écho ainsi produit et on note son intensité maximum (séquence: $\pi/2$, τ , π , τ , Acquisition). Cette procédure est avantageusement remplacée

par la séquence dite de Carr-Purcell qui consiste à appliquer au temps zéro une impulsion de $\pi/2$ puis à des temps τ , 3τ , 5τ , etc... des impulsions π qui engendrent des échos aux temps 2τ , 4τ , 6τ , etc... (voir figure 1), τ étant compris entre 0,1 et 2 ms. La variation de l'amplitude maximum de chacun des échos en fonction du temps constitue la fonction de relaxation de l'aimantation transversale.

Cette expérience est menée à une température supérieure à la température de transition vitreuse pour les élastomères et les thermodurcissables et supérieure au point de fusion pour les thermoplastiques.

La mesure du taux de gel peut se faire en comparant l'intensité maximum du $n^{\text{ième}}$ écho obtenu avec l'échantillon à mesurer avec le signal du même écho donné par un ou plusieurs échantillons dont le taux de gel est connu.

L'écho choisi est tel que les hydrogènes (ou les fluors) de la partie réticulée soient totalement relaxés ce qui amène à sélectionner des échos tels que le temps t soit habituellement supérieurs à 0,5 ms et inférieurs à 30 ms (t , temps de mesure qui est égal à 2τ si l'on emploie la séquence ($\pi/2$, τ , π , τ , Acquisition) et égal à $2n\tau$ si l'on emploie la séquence en Carr-Purcell, n étant alors le quantième de l'écho. On choisit préférentiellement t entre 8 et 12 ms.

De préférence, on utilise une séquence à 4 impulsions qui, elle, caractérise directement l'état réticulé, ce qui permet de s'affranchir d'effets parasites et de gagner en justesse. Cette séquence d'écho "pseudo solide" est constituée de la manière suivante :

$\pi/2$, τ , π , τ , $\pi/2$, τ_1 , π , τ_1 , acquisition ; les deux impulsions $\pi/2$ étant appliquées selon deux axes perpendiculaires Ox , Oy .

L'intensité du signal acquis après τ_1 est retenue et comparée aux références.

La description, ci-dessus est relative à l'analyse des échantillons prélevés sur une production, le temps de retour de l'information est de l'ordre de quelques dizaines de secondes à quelques minutes et permet donc d'optimiser les conditions opératoires de fabrication.

Une autre variante de l'invention consiste à utiliser cette méthode de mesure en continu : le spectromètre est alors modifié de façon à permettre le passage en continu de l'échantillon dans l'induction magnétique. Dans ce cas, le dispositif fonctionne comme précédemment à condition que le temps de séjour de la partie excitée dans la zone d'irradiation soit supérieure au temps total de la mesure. Cette condition est généralement remplie si la vitesse de défilement de l'échantillon est inférieure à 15 m.min^{-1} . Si la vitesse de sortie de l'unité de fabrication est supérieure, on établit pendant le temps de mesure un déplacement de la bobine dans le même sens et à la même vitesse que l'échantillon sur un parcours de quelques centimètres (de préférence 1 cm) en s'appliquant à rester à induction constante. A la suite de la mesure, la bobine revient à son emplacement initial.

Dans le cas où la taille du profilé fabriqué est trop importante pour passer dans l'entrefer d'un électroaimant on peut utiliser un aimant supra-conducteur de diamètre suffisant qui permet en outre si l'échantillon contient une armature métallique interne non magnétique, d'utiliser des bobines de surface caractérisées par une faible pénétration des ondes électromagnétiques et permettant ainsi l'étude de l'objet réticulé seul.

L'invention sera mieux comprise au vu des figures et schémas ci-dessous montrant à titre purement illustratif un exemple de mise en oeuvre du procédé, parmi lesquels :

- la figure 1 montre la séquence d'impulsions soumise à l'échantillon à caractériser en fonction du temps ;
- la figure 2 illustre le dispositif de contrôle et de caractérisation en routine d'un échantillon ;
- la figure 3 représente une variante du dispositif de contrôle en routine permettant d'asservir le déplacement de l'oscillateur de fréquence et
- la figure 4 montre un schéma d'une ligne de fabrication d'un profilé en caoutchouc réticulé comprenant le dispositif selon l'invention.

Selon la figure 2, le dispositif comprend un appareil 1 de résonance magnétique nucléaire du proton ou du fluor disposé sur un châssis 10, comportant un aimant 1a à l'intérieur duquel est disposé un oscillateur de radio-fréquence 2. Cet oscillateur fait office d'émetteur et de récepteur de signaux et est susceptible de loger un porte-échantillon contenant l'échantillon 50, si l'on travaille en discontinu, ou est susceptible de permettre le défilement de l'échantillon 50 en cours de fabrication, dans ses spires. Un moyen de chauffage 3 maintient l'échantillon ou le réchauffe à la température désirée grâce à des moyens de régulation de chauffage, connus en soi.

Les signaux reçus par l'oscillateur de fréquence 2 sont transmis à des moyens de détection 4, en fonction du temps, puis ils sont traités par des moyens de traitement 5 où ils sont stockés et comparés à chaque instant souhaité à une courbe d'étalonnage établie sur des échantillons de même composition à taux de gel connus, dans les mêmes conditions opératoires. Un logiciel appliqué à ces moyens de traitement (microprocesseur) permet d'obtenir le résultat cherché, c'est-à-dire un taux de gel caractéristique de l'échantillon et éventuellement de le visualiser 6.

Il est alors possible de modifier éventuellement le paramètre de fonctionnement d'une unité de fabrication comme on le verra dans l'exemple ci-dessous.

Dans le cas d'un contrôle de fabrication en routine d'un profilé débouchant par exemple d'une extrudeuse 15 en amont du dispositif de mesure, le profilé défile à l'intérieur des spires de l'oscillateur 2 et est maintenu en traction par un moyen de défilement 8 qui peut être une chenille de tirage. Des moyens de positionnement 7 en

amont et en aval du châssis 10, des guides ou des galets de centrage par exemple, non magnétiques de préférence, maintiennent le profilé en position centrée dans l'oscillateur. Des moyens d'asservissement 14 reliés aux moyens de traitement 5 des signaux permettent en général d'asservir des moyens de défilement 8 et d'extrusion 15 du profilé par comparaison du taux de gel souhaité que l'on affiche dans les moyens de

5 traitement au taux de gel mesuré sur l'échantillon.
Des seconds moyens d'asservissement 13 peuvent être reliés aux moyens de défilement 8 du profilé et à des moyens de déplacement 9 du châssis 10 supportant l'appareil de résonance (aimant-bobine) de façon à asservir la vitesse de défilement de l'échantillon à la vitesse de déplacement du châssis. En effet, lorsque la vitesse de défilement de l'échantillon dépasse par exemple 15 m/min, on peut être amené à utiliser des
10 moyens de déplacement 9 de l'ensemble aimant-oscillateur constitués par exemple d'un châssis non magnétique 10 positionné par exemple sur un rail et relié à un vérin hydraulique ou pneumatique 11 connecté à un compresseur 12 assurant le déplacement alternatif du châssis à la fréquence correspondant à la vitesse de défilement de l'échantillon. Le déplacement conjoint de l'échantillon et du châssis supportant l'aimant et l'oscillateur de fréquence se fera pendant une période de temps légèrement supérieure au temps t de la mesure, par exemple 10 à 30 ms. Au moyen des seconds moyens d'asservissement de la vitesse de défilement
15 de l'échantillon à la fréquence de déplacement alternatif du vérin et du châssis on déclenchera de préférence la séquence de mesure sur les moyens de détection 4 au début de la phase au cours de laquelle le châssis va dans le même sens et à une vitesse sensiblement identique à celle de l'échantillon.

Une variante de ce dispositif est illustré par la figure 3. Au lieu de déplacer le châssis 10 supportant l'aimant et l'oscillateur, on peut ne déplacer que l'oscillateur de fréquence à l'intérieur de l'aimant, par exemple dans son entrefer. Cet oscillateur est maintenu par un support 30 non magnétique qui est mis en mouvement par le vérin 11 relié au compresseur 12 qui est en relation avec les seconds moyens d'asservissement 13 qui asservissent, comme ci-dessus, la vitesse de défilement de l'échantillon à la vitesse de déplacement de l'oscillateur et à sa fréquence de déplacements alternatifs.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter pour autant la portée.

Exemple 1

Cette exemple concerne l'optimisation des conditions de fabrication de tube en polyéthylène réticulé utilisé dans l'industrie pétrolière pour convoyer du pétrole brut. La structure et la taille de ces tubes ne permettent
30 généralement pas leur passage en continu dans l'entrefer d'un aimant de RMN. En effet, les diamètres sont variables suivant les fabrications de 2 pouces à 16 pouces et la présence d'un renfort métallique en inox à l'intérieur du tube perturberait trop le champ magnétique pour permettre une analyse correcte du taux de gel de la gaine interne d'étanchéité en polyéthylène réticulé. La structure de ces tubes est décrite dans le brevet FR 2.590.646. La composition de polyéthylène réticulé (PEhd) est décrite en détail dans le brevet FR 2.521.573. Un schéma de l'unité de fabrication de la gaine interne en PEhd réticulé est illustré par la figure 4.

35 Le feillard agrafé en forme de tube, après avoir été préchauffé est amené dans une extrudeuse 15, de laquelle va déboucher la matière extrudée en forme de gaine. Ce tube gainé va être conduit dans un four de réticulation 22 (lit fluidisé) puis vers un bac de refroidissement au moyen d'une tireuse 8 qui l'envoie sur une bobine réceptrice d'enroulement.

40 Dans le cas d'un fonctionnement en discontinu, l'échantillon est prélevé après son passage dans le lit fluidisé à une température qui peut être au dessous de son point de fusion (par exemple vers 40°C). Sa taille est compatible avec celle du porte-échantillon 7 que l'on introduit dans l'entrefer de l'aimant d'un appareil RMN type Minispec BRUCKER permettant la résonance du proton. La valeur de l'induction magnétique est de 0,46976 Tesla, la fréquence de l'oscillateur de radio-fréquence est de 20 Megahertz, le rapport fréquence sur induction magnétique étant de 42,5749 Megahertz.Tesla⁻¹. La température de l'échantillon est augmentée et maintenue constante à environ 145°C, température qui est supérieure à celle de son point de fusion (130°C). On déclenche la mesure : on applique une séquence d'impulsions de Carr-Purcell, c'est-à-dire une impulsion
45 $\pi/2$ suivie à des temps 1, 3, 5, 7 et 9 ms d'impulsions π , et on recueille le signal écho $M(x)$ au bout de 10 ms. Antérieurement, il a été déterminé une courbe d'étalonnage à partir d'échantillons de même matière à taux de gel connus, mesurés par la méthode ASTM D2756 et analysés dans les mêmes conditions opératoires suivant
50 le procédé de l'invention ci-dessus (Tab. 1).

Tableau 1

55	% gel (ASTM D2756)	Signal RMN (145° C)
	0	0
	15	0,15
	47	0,30
60	77	0,41
	86	0,55
	91	0,68
	94	0,80

65

Des essais de vieillissement préalable ont montré qu'un taux de gel supérieur à 75 % était nécessaire pour assurer un bon comportement du produit lors de son utilisation.

Le tableau ci-dessous résume les diverses conditions de fabrication mises en oeuvre et l'optimisation qui a pu se faire rapidement grâce au système de mesure selon l'invention.

Tableau II

	CONDITIONS				
	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5
Vitesse de vis d'extrudeuse (t/min)	3	5	8	12	12
Température pré-chauffage du feuillard	-	-	-	180°C	220°C
Température lit fluidisé	260°C	300°C	330°C	330°C	330°C
Vitesse tirage (m/min)	0,15	0,3	0,5	0,8	0,6
Temps de séjour dans lit fluidisé (min)	30	13	8	5	7
Epaisseur de gaine (mm) en polyéthylène réticulé	7	7	7	7	7
Taux de gel mesuré selon l'invention (%)	78	91	91	68	91

L'intérêt de la méthode réside principalement dans la rapidité de la mesure qui permet d'obtenir en quelques minutes un résultat fiable permettant d'agir sur la modification des paramètres de fonctionnement de l'installation avant que la production n'ait réellement commencé (condition n° 4) et d'optimiser la vitesse de fabrication de l'unité de production de flexibles (condition n° 5). Pour vérifier les résultats obtenus, une analyse selon la norme ASTM D2756 a été réalisée à posteriori sur les échantillons ayant servi à la mesure du taux de gel par RMN (la méthode étant non destructive). Les résultats obtenus après plusieurs jours d'extraction et de séchage figurent au tableau III et illustrent clairement la fiabilité de la nouvelle méthode proposée.

Tableau III

	CONDITIONS N°				
	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5
Taux de gel mesuré par RMN	78	91	91	68	91
Taux de gel selon ASTM D2756	79	90	91	66	91

Exemple 2

On considère dans l'exemple suivant le cas où l'on contrôle en continu la ligne de fabrication d'un profilé en caoutchouc de section 2 cm² qui défile dans l'oscillateur de fréquence à une vitesse de défilement inférieure à 15 m/min. L'appareil 1 selon l'invention a été placé entre le four de réticulation 22 et le bac de refroidissement 25. La vitesse de défilement de l'échantillon est de 5 m/min. La température de l'échantillon est d'environ 200°C et la température de mesure selon l'invention est d'environ 198°C, toutes les autres conditions de la mesure étant les mêmes que celles de l'exemple 1 et la courbe d'étalonnage ayant été établie préalablement à 198°C avec des matériaux de même composition.

On analyse le profilé toutes les 10 secondes.

L'information recueillie est analysée dans le microordinateur 4 et sert à asservir la vitesse de vis de

l'extrudeuse et la vitesse de tirage du profilé de manière à maintenir constante à la fois la section du profilé et le taux de gel du produit fabriqué. La composition étudiée est la suivante :

Caoutchouc EPDM :

5 100 phr

Vistalon 2504 de chez ESSO

phr (per hundred rubber)

10 Perkadox BC 1,5 phr
(péroxyde de dicumyl)

15 L'étude des conditions de vulcanisation au vulcamètre montre qu'un temps de séjour de 3 minutes à 200°C permet d'obtenir un taux de gel satisfaisant de 93 %, un taux de gel supérieur à 85 % étant suffisant pour atteindre les caractéristiques requises par le profilé.

Au départ de la fabrication, l'unité de fabrication a été réglée de manière à ce que le temps de séjour du profilé dans le lit fluidisé de réticulation à 200°C soit de 6 min, la vitesse linéaire du profilé étant dans ce cas de 2,5 m/min.

20 Les informations fournies par le dispositif de mesure montrent que le taux de gel mesuré selon l'invention dans ce cas est de l'ordre de 94 %.

On agit sur les paramètres de contrôle de la ligne par les moyens d'asservissement. La vitesse linéaire de défilement du profilé est alors augmentée pour atteindre 5 m/min et, après stabilisation du fonctionnement de l'unité un taux de gel constant de 92 % à été mesuré pendant plusieurs heures de fabrication.

25 Exemple 3

On considère dans cet exemple le cas où la vitesse de défilement du profilé qui passe dans l'appareil RMN est supérieur à 15 m/min. Le dispositif selon l'invention peut être disposé par exemple entre la tireuse 8 et la bobine réceptrice 26 et non plus (comme indiqué sur la figure 4) entre le four 22 et le bac de refroidissement 25.

30 La gaine est constituée du même matériau que celui de l'exemple 2. Elle est produite à une vitesse de 40 m/min. La température du four de réticulation 22 est de 220°C. On refroidit la gaine dans le bac de refroidissement 25 et la température tombe aux environs de 40°C. On effectue le procédé de caractérisation du profilé selon l'invention dans les mêmes conditions que celles de l'exemple précédent, à l'exception de la température de RMN du proton qui est maintenue à 40°C, la courbe d'étalonnage ayant été préalable à cette même température. La température de transition vitreuse de l'échantillon est de -20°C.

35 On asservit le déplacement alternatif du châssis à la vitesse de défilement de la gaine soit 1 cm en 15 ms dans la direction de défilement, grâce aux seconds moyens 13 d'asservissement (type Eurotherm[®]) reliés au compresseur 12 et au vérin 11 agissant sur le châssis 10. Le châssis est ensuite ramené à son point de départ et on déclenche une séquence de mesures selon l'invention, par exemple toutes les 30 ms ou tous les multiples de 30 ms. On obtient dans ces conditions un taux de gel de 85 % qui n'est pas satisfaisant. On règle alors grâce aux moyens 14 d'asservissement (type Eurotherm[®]) la température du four de réticulation 22 à 240°C et après une mise en équilibre de la ligne de production, on constate que le taux de gel atteint progressivement 93 %.

45 Selon la variante décrite, particulièrement avantageuse en raison de sa simplicité de mise en oeuvre, on pourrait déplacer légèrement l'oscillateur de fréquence à la vitesse ci-dessus, au lieu de déplacer le châssis supportant l'ensemble almant-oscillateur.

50 Le dispositif selon l'invention a donc permis dans ces cas d'exemples d'optimiser les conditions de fabrication et d'améliorer le rendement de l'installation. De plus le dispositif d'asservissement 14 permet d'éviter toute dérive de fonctionnement de l'unité et de garantir les caractéristiques du produit fabriqué.

Exemple 4

55 On reprend l'exemple 2 mais au lieu d'utiliser une séquence d'impulsions de Carr-Purcell, on utilise une séquence à 4 impulsions dite méthode de l'écho pseudo-solide obtenue par exemple par l'appareil BRUCKER type CXP. Ces trains d'impulsions de radiofréquence ont différentes phases x, -x, y, -y avec x et y déphasé de 90° C.

L'échantillon défilant est soumis à la séquence d'impulsions suivante :

$$60 \left(\frac{\pi}{2}\right)_y, \tau, (\pi)_y, \tau, \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x}, \tau, (\pi)_y, \tau$$

65

avec un temps τ égal à 2,5 ms et τ_1 égal à 0,5 ms.

Le signal acquis 0,5 ms après la dernière impulsion permet une mesure plus juste car directement proportionnelle au taux de réticulation. La valeur du signal est comparée à celles correspondant à des échantillons de référence obtenues dans les mêmes conditions opératoires.

5

Revendications

1 Procédé de fabrication d'un produit gélifié réticulé ou vulcanisé ayant un taux de gel à une valeur désirée, comportant une ligne de fabrication en continu dudit produit, caractérisé en ce que

10

1/ on contrôle en continu ledit taux de gel d'un échantillon dudit produit par les étapes successives suivantes :

15

a) on maintient ledit échantillon à une température sensiblement constante et supérieure à sa température de fusion ou supérieure à sa température de transition vitreuse ;

b) on fait défiler en continu ledit échantillon porté à ladite température dans un appareil de résonance magnétique nucléaire (RMN) comportant un aimant et un oscillateur de fréquence et ayant un rapport fréquence sur induction magnétique sensiblement constant et sensiblement égal à 42,5749 Megahertz.Tesla⁻¹ qui permet la résonance de l'hydrogène ou un rapport sensiblement constant et sensiblement égal à 40,0532 Megahertz.Tesla⁻¹ qui permet la résonance du fluor ;

20

c) On soumet ledit échantillon à au moins une séquence d'au moins deux impulsions de radiofréquence, la première à un angle $\pi/2$, la seconde à un angle π , avantageusement à au moins une séquence dite de Carr-Purcell, et de préférence à au moins une séquence d'au moins quatre impulsions ;

25

d) on recueille l'intensité du signal d'aimantation transversale (M_x) relatif à au moins un écho correspondant à un temps d'analyse compris entre 0,5 ms et 1 s, avantageusement compris entre 2 ms et 26 ms ;

e) Par comparaison avec une courbe d'étalonnage préétablie à l'aide de matériaux de référence de même composition, à taux de gel connus, selon les étapes a, b, c et d ci-dessus et délivrant l'intensité des signaux d'aimantation transversale en fonction du taux de gel des matériaux de référence, on calcule à partir de l'intensité du signal de l'échantillon à caractériser (M_x) et de l'intensité des signaux des matériaux de référence au même dit écho, le taux de gel dudit échantillon, et

30

35

2/ on agit sur la ligne de fabrication dudit produit de manière à mener le taux de gel à la valeur désirée.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on fait défiler ledit échantillon en continu dans l'appareil de résonance magnétique nucléaire à une vitesse comprise entre 0,01 et 40 m/min et de préférence entre 0,01 et 15 m/min.

40

3. Procédé selon les revendications 1 et 2 dans lequel on fait déplacer ledit appareil à une vitesse sensiblement égale à celle dudit échantillon pendant un temps au moins égal audit temps d'analyse.

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on fait déplacer uniquement ledit oscillateur à une vitesse sensiblement égale à celle de l'échantillon pendant un temps au moins égal au temps d'analyse.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ladite induction magnétique est comprise entre environ 0,5 et 22 Tesla, avantageusement comprise entre environ 0,5 et 5 Tesla et la fréquence est comprise entre 15 et 1000 Megahertz et avantageusement entre 20 et 200 Megahertz.

45

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la température dudit échantillon est maintenue constante et est supérieure d'environ 2 à 350° C à sa température de fusion ou à sa température de transition vitreuse.

50

7. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant des moyens (8, 15, 22) de défilement, de régulation et de fonctionnement d'une ligne de fabrication dudit produit, caractérisé en ce qu'il comprend

a) un appareil (1) de résonance magnétique nucléaire comprenant un aimant (1a) adapté à délivrer une induction magnétique comprise entre environ 0,5 et 22 Tesla et un oscillateur de fréquence (2) adapté à délivrer une fréquence comprise entre environ 15 et 1000 Megahertz, de telle sorte que le rapport fréquence sur induction magnétique soit sensiblement constant et connu pour un noyau d'atome donné choisi parmi l'hydrogène et le fluor, ledit appareil étant adapté à délivrer au moins une séquence d'au moins deux impulsions, ledit appareil comportant en outre des moyens de détection (4) des signaux d'aimantation transversale en fonction du temps connectés à l'oscillateur de fréquence (2),

55

b) des moyens de positionnement (7) dudit échantillon de produit adaptés à positionner l'échantillon durant son défilement en continu dans l'aimant et l'oscillateur,

c) des moyens de chauffage (3) dudit échantillon adaptés à le maintenir à une température sensiblement constante durant le défilement,

60

d) des moyens de traitement (5) desdits signaux connectés auxdits moyens de détection (4) et adaptés à comparer le signal relatif audit échantillon aux signaux relatifs auxdits matériaux de référence et à calculer ledit taux de gel, et

5 e) des moyens d'asservissement (14) connectés auxdits moyens de traitement (5) et aux moyens (8, 15, 22) de défilement, de régulation et de fonctionnement de la ligne de fabrication dudit échantillon.

8. Dispositif selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de déplacement (9) alternatif de l'ensemble aimant et oscillateur de fréquence ou de l'oscillateur seul, adaptés à le déplacer à une vitesse sensiblement égale à celle dudit échantillon qui défile et reliés aux moyens (8) de défilement de l'échantillon.

9. Dispositif selon les revendications 7 et 8 caractérisé en ce qu'il comporte des seconds moyens d'asservissement (13) reliés auxdits moyens (8) de défilement de l'échantillon et auxdits moyens (9) de déplacement alternatif de l'aimant, qui sont adaptés à asservir lesdits moyens de déplacement de l'ensemble aimant-oscillateur ou de l'oscillateur seul auxdits moyens de défilement dudit échantillon et en ce que lesdits seconds moyens d'asservissement sont reliés auxdits moyens de détection du signal.

10. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel l'aimant est un aimant supra-conducteur.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

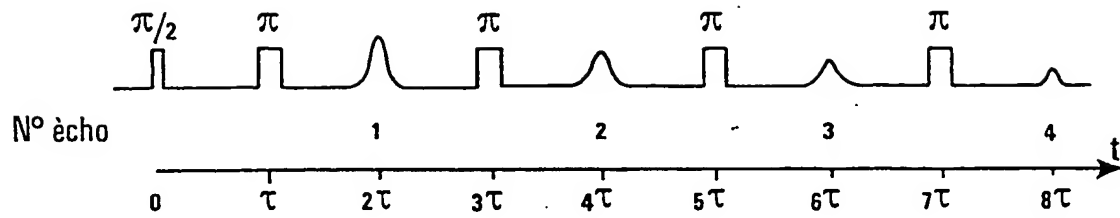


FIG.3

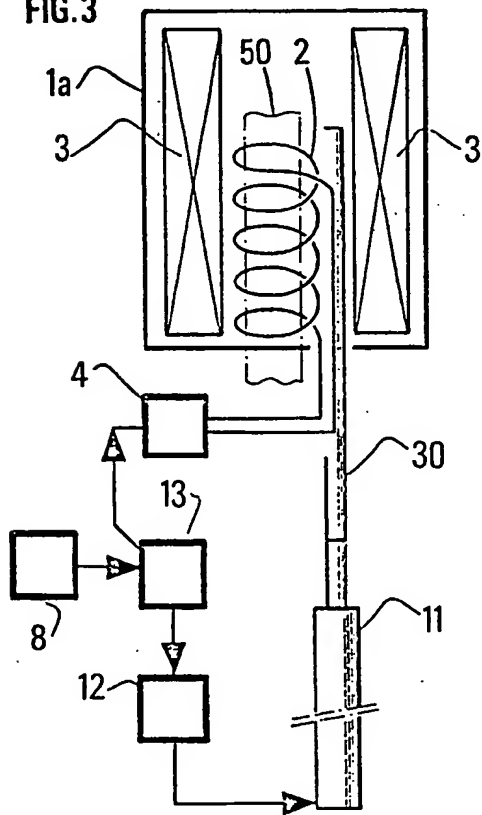


FIG.4

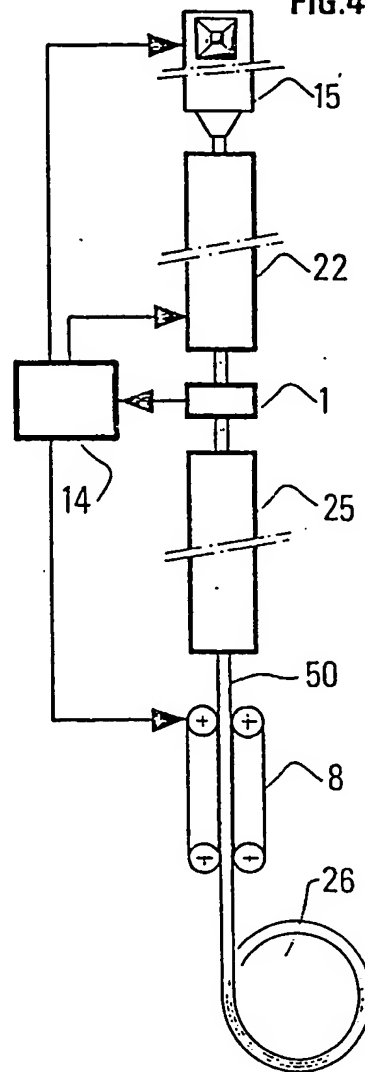
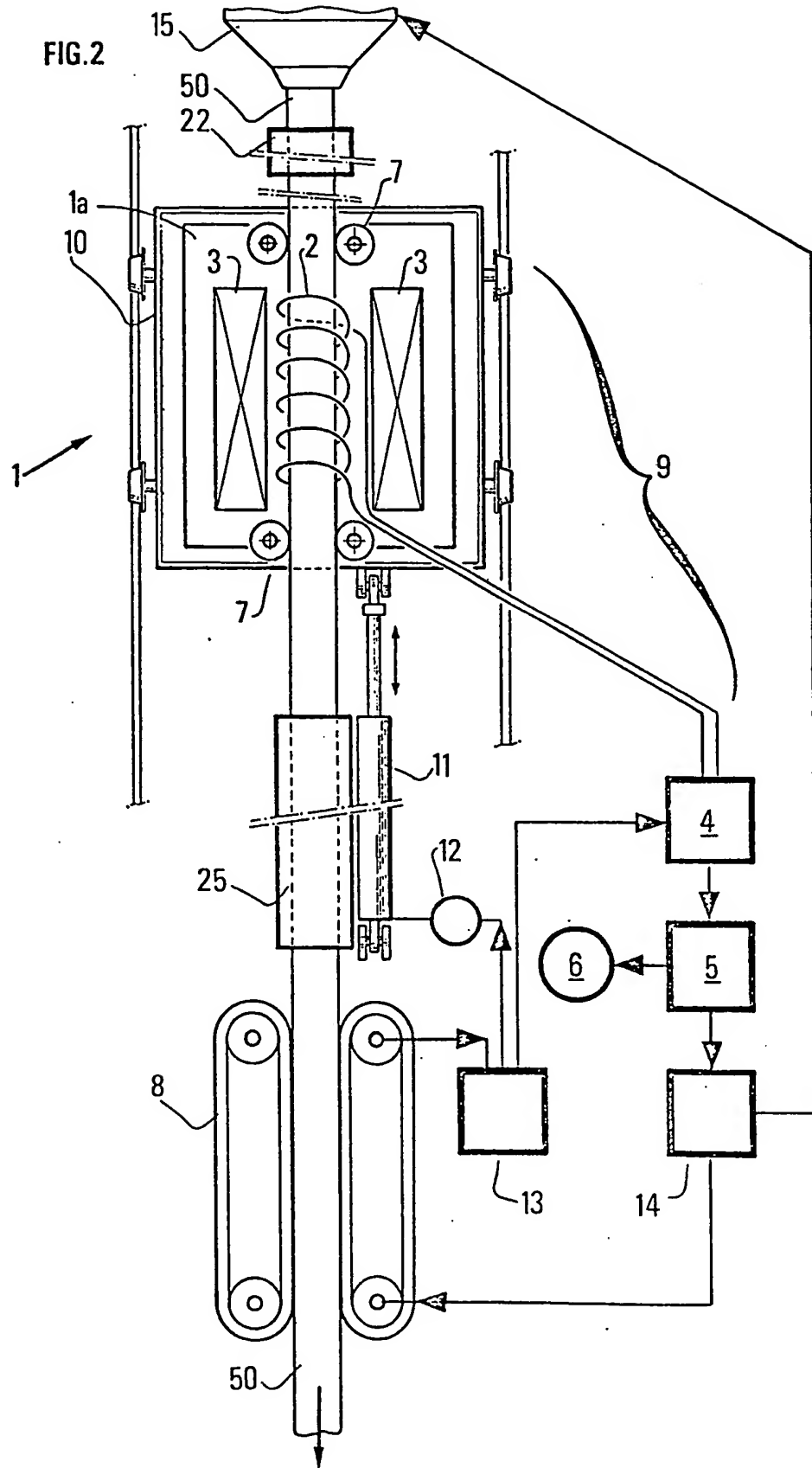


FIG. 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 2550

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A,D	JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE - Reviews in macromolecular chemistry and physics, vol. C-25, no. 4, 1985, pages 481-489, Marcel Dekker, Inc.; D.J.P. HARRISON et al.: "Techniques for the analysis of crosslinked polymers" * Chapitre B2: "Studies relating T2 to crosslink density" * ---	1	G 01 N 24/08 G 01 N 33/44
A,D	POLYMER JOURNAL, vol. 18, no. 11, 1986, pages 859-864, Tokyo, JP; T. KURITU: "Pulsed NMR investigation on the polymerization of methyl methacrylate" * Page 859 et chapitres: "Experimental" et "Conclusion" * ---	1	
A,D	MACROMOLECULES, vol. 14, 1981, pages 284-288, American Chemical Society, New York, US; W.T. FORD et al.: "Carbon-13 nuclear magnetic resonance relaxation in cross-linked polystyrene gels" * Page 284, colonne de gauche, lignes 33-41; page 287, colonne de droite, lignes 13-18 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) G 01 N 24/00 G 01 N 33/00
A,D	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 60, no. 4, 15 août 1986, pages 1306-1309, American Institute of Physics, Woodbury, New York, US; H. TANAKA et al.: "Real-time pulsed nuclear magnetic resonance measurement system for the study of nonequilibrium phenomena in polymers" * Résumé * --- -/-	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-01-1989	Examineur DIOT P.M.L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
A,D	COLLOID & POLYMER SCIENCE, vol. 264, no. 6, 1986, pages 482-487, Darmstadt, DE; D. GESCHKE et al.: "Dynamic processes in polymeric networks as studied by NMR relaxation methods" * Chapitres 1,2 *	1
A	WO-A-8 400 066 (LUUKKALA) * Page 1, ligne 1 - page 3, ligne 14 *	1
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-01-1989
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		Examinateur DIOT P.M.L.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.